

German Patent No. 1 291 321
(Auslegeschrift)

Job No.: 1035-83449

Ref: SP00-049

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 1 291 321
(Auslegeschrift)

Int. Cl.:	B 01 j C 01 f
German Cl.:	12 g – 17/06 12 m – 11/22 17/00
Filing No.:	P 12 91 321.2-43 (H 53993)
Filing Date:	October 9, 1964
Publication Date:	March 27, 1969
Priority	
Date:	October 9, 1963
Country:	USA
No.:	314953

METHOD FOR PRODUCING PURE SINGLE CRYSTALS FROM ALKALINE
EARTH FLUORIDES OR FLUORIDES OF RARE EARTH METALS

Inventors:	Marko Sfiligoj South Euclid Carl Francis Swinehart University Heights, Ohio (USA)
Applicant:	Kewanee Oil Company Bryn Mawr, PA (USA)
Agents:	Dr.-Ing. Walter Abitz Dr. Dieter Morf Patent Attorneys 8000 Munich

Publications considered in evaluating
patentability:

Smakula: "Single crystals," 1962,
p. 253

Producing single crystals from alkaline earth fluorides by solidification of a melt of the fluoride is known. Crystals that are obtained in this way by growing from melts of an alkaline earth fluoride are frequently colored, i.e., they absorb light of different wavelengths. Characteristically, each metal fluoride always has an essential absorption spectrum, which precludes the use of crystal objects made of the fluoride for many optical purposes. The reasons for this occurrence of a color in the crystals are not clear, but it is assumed that the color is caused by the presence of traces of impurities.

Single crystals are generally obtained by removing the heat of melting from the continuously forming solid material while supplying heat to the melt. Special methods for growing single crystals were described in US Patent 2 149 076 and by Kyropoulos in *Z. Phys. Chem.*, 92, p. 219 (1917). With these methods in general the fluoride salt(s) is heated or melted in a first zone that is kept at a temperature above the melting point of the melt and the melt is slowly led through a sharp temperature drop into a second zone, which is kept at a lower temperature. Usually, initial crystal growth begins at the point of the lowest melt temperature and the melt with the initial crystal growth in it is slowly moved into the second zone across the sharp temperature drop.

The object of the invention is a method for producing pure single crystals from alkaline earth fluorides or fluorides of rare earth metals by solidification of a melt of from the fluoride, in which in accordance with the invention manganese trifluoride and/or cobalt trifluoride vapor is passed over the surface of the molten fluoride.

For this a ventilated cup or container aerated or one provided with an opening can be provided above the metal fluoride melt and this cup is filled with manganese or cobalt trifluoride and manganese or cobalt trifluoride vapor is passed over the melt through its outlet. It is also possible to fill the entire oven with manganese or cobalt trifluoride vapor or to feed the vapor through a channel to the inside of the crucible from a source that is situated outside of the oven or crucible. The vapor can also work together with an inert gas to reduce the evaporation of the melt.

Single crystals can also be produced in accordance with the invention when a melt that additionally contains lead fluoride is used.

The problems that otherwise occur in the crystallization of a lead fluoride-containing melt can then be overcome.

The amount of manganese trifluoride or cobalt trifluoride that is to be used is dependent on the time that the metal fluoride crystal needs for growth. About 0.25-2% by weight with respect to the charge can be used as an approximate starting point. However, excess amounts are not harmful. If lead fluoride is to be incorporated into the melt in accordance with US Patent 2 498 186, any proportion of lead fluoride with respect to the metal fluoride can be used; the amount that is used is not crucial, since excess lead fluoride can easily be removed by evaporation. However, experience showed that usually 1-4% by weight lead fluoride, with respect to the weight of the salts, is sufficient.

Without an addition of lead fluoride it is possible to melt a solid raw block directly without first having to pulverize it, so that solid agents may possibly be added, since the cobalt or manganese trifluoride is used only in vapor form over the melt. Only if lead fluoride is additionally to be used does the metal fluoride have to be in a pulverized or powdered state.

A device for conducting the claimed method is illustrated in the drawing, in which:

Figure 1 shows a crucible provided with a cover in side view and cross section, where a cup is affixed to the underside of the cover, and

Figure 2 shows a section through line 2-2 in Figure 1.

Figure 1 shows a crucible 10 with a cylindrical side wall 11 and conical bottom 12. In the upper open ring-shaped end 13 of the crucible there is a cover 14 with a cylindrical main element, which fits completely into the crucible, and an outer ring part 16, which extends radially over a ring surface at the upper end 13 and rests on it.

As Figure 1 together with Figure 2 shows, the cylindrical part 15 of the cover 14 has a threaded hole 18 that is preferably at a distance from the middle of the cover, but that does not reach the inside wall 19 of the crucible. One or more small cups (one is shown) are screwed into hole 18 via a ring wall 21 provided with an external thread. At the upper part of the hole 18 there is a zone 22 above the cup 20 that is connected with the upper zone A in the crucible via a small conduit 13, which leads to an opening 24 in bottom 25 of cover 14. The upper zone A is additionally connected with the environment of the crucible via a ventilation connection 26 of minimal diameter that goes from the underside of cover 14 and leads to an opening 28.

In conducting the method in accordance with the invention, heat is delivered to crucible 10 in order to form a melt B, which produces a vapor phase in zone A. At the same time cobalt and/or manganese trifluoride in cup 20 (not shown) begins to evaporate and flows through vent inlet 23 into zone A, where it comes into contact with the charge via the vapor phase over the melt. Using one of the methods described above for growing crystals a progressive solidification of melt B is then brought about. During the progressive solidification of the melt the evaporated cobalt and/or manganese trifluoride is continuously diffused into the vapor of melt B in zone A.

Example 1

An arrangement as in the drawing is used. Calcium fluoride (selected color fluorite) is placed in the crucible in an amount of 450 parts by weight, while the cup affixed to the underside of the cover holds one part by weight manganese trifluoride. After affixing the cover to the crucible the crucible together with its contents is inserted into a Stockberger oven. The oven is then evacuated to a pressure of under 0.1 mm Hg (abs.) and heated over a period of 18 h until gas formation has come to a stop and the charge has melted. After lowering the temperature for growth of the crystal, the crucible is slowly lowered into a cooler zone at 4 mm/h; the treatment is continued for 24 h. Then the lowering device is stopped and the temperature is slowly reduced to room temperature over a period of 24 h. The entire crude block that is obtained proves to be free of color.

Examples 2-14

Other examples of the purification and refinement of fluoride salts in accordance with the invention, which are conducted similarly to Example 1, are summarized in the following table:

Bei- spiel ①	Fluorid ② Teile	Reinigungsmittel gemäß der Erfindung ③ Teile	Blei- fluorid ④ Teile	Bleioxyd (PbO)— Bleimetall 1:1 ⑤ Teile	Zusätzliches Fluorid ⑥ Teile	Bemerkungen ⑦
2.	Calciumfluorid, 450 (ausgewählter ⑧ Farb-Flußspat)	Kobalttrifluorid, 2 ②①				
3	Calciumfluorid, 450 (ge- fälltes Calciumfluorid aus Calciumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure) ⑨	Mangantrifluorid ②②	10	1		95% des erhaltenen Rohblocks waren von optischen Fehlern frei ②③
4	Bariumfluorid, 450 (ge- fälltes Bariumfluorid aus Bariumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure) ⑩	Mangantri- fluorid, 1 ②②	10	1		desgl. ②④
5	Bariumfluorid, 450 ⑪ (optischer Abfall)*	Mangantri- fluorid, 2 ②②				
6	Strontiumfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑫	Mangantri- fluorid, 2	10			
7	Magnesiumfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑬	Mangantri- fluorid, 2	10			
8	Calciumfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑭	Kobalttrifluorid, 2 ②①			Europium-②⑤ fluorid 0,45 0,01	Der anfallende Körper stellt einen europium- aktivierten Szintilla- tionsphosphor dar ②⑦
9	Lanthanfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑮	Mangantri- fluorid, 2 ②②	10			
10	Calciumfluorid, 450 (ge- fälltes Calciumfluorid aus Calciumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure) ⑯	Kobalttrifluorid, 1 ②①	10			95% des anfallenden Rohblocks sind von optischen Fehlern frei ②⑧
11	Strontiumfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑰	Mangantri- fluorid, 2 ②②				
12	Magnesiumfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑱	Mangantri- fluorid, 2				
13	Bariumfluorid, 342 (optischer Abfall) ⑲	Mangantri- fluorid, 2			Calciumfluorid 108 ②④	
14	Lanthanfluorid, 450 (optischer Abfall) ⑳	Mangantri- fluorid, 2				

* Unter »optischem Abfall« ist zu verstehen, daß das Ausgangsmaterial (Metallfluorid) vorher als kristallines Material gezüchtet wurde, aber von optischen Fehlern nicht frei war. ②②

Key: 1 Example
2 Fluoride, parts

- 3 Purification agent in accordance with the invention, parts
- 4 Lead fluoride, parts
- 5 Lead oxide (PbO)—lead metal: 1:1, parts
- 6 Additional fluoride, parts
- 7 Comment
- 8 Calcium fluoride, 450 (selected color fluorite)
- 9 Calcium fluoride, 450 (precipitated calcium fluoride from calcium carbonate and hydrofluoric acid)
- 10 Barium fluoride, 450 (precipitated barium fluoride from barium carbonate and hydrofluoric acid)
- 11 Barium fluoride, 450 (optical waste)*
- 12 Strontium fluoride, 450 (optical waste)
- 13 Magnesium fluoride, 450 (optical waste)
- 14 Calcium fluoride, 450 (optical waste)
- 15 Lanthanum fluoride, 450 (optical waste)
- 16 Calcium fluoride, 450 (precipitated calcium fluoride from calcium carbonate and hydrofluoric acid)
- 17 Strontium fluoride, 450 (optical waste)
- 18 Magnesium fluoride, 450 (optical waste)
- 19 Barium fluoride, 342 (optical waste)*
- 20 Lanthanum fluoride, 450 (optical waste)
- 21 Cobalt trifluoride, 2
- 22 Manganese trifluoride
- 23 Europium fluoride
- 24 Calcium fluoride
- 25 95% of the resulting crude block was free of optical errors
- 26 The same
- 27 The crystal that is obtained is a europium-activated scintillation phosphor
- 28 *) "Optical waste" is understood to mean that the starting material (metal fluoride) was previously grown as crystalline material, but was not free of optical errors.

If the claimed method is used for a lead fluoride-containing melt, a crystal raw block that is at least 95% optically usable is reproducibly obtained, where in particular absorptions in the vicinity of 2000 Å in particular are avoided.

Optical crystals of magnesium fluoride that are uniformly transparent for UV radiation can be produced in any size. These crystals are transparent to light in a broad spectrum, and they are transparent for ultraviolet radiation of very low wavelengths like 1130 Å or below. The same thing is true for barium and strontium fluorides, which are transparent in particular for infrared radiation. Radiation of lower wavelengths like 12 and 10.5 microns are easily transmitted by these materials.

Optical crystals of barium fluoride single crystals produced in accordance with the invention are transparent for ultraviolet radiation to wavelengths of 1350 Å and below, while

strontium fluoride single crystals transmit radiation up to wavelengths of 1320 Å and below. Calcium fluoride single crystals allow the transmission of ultraviolet radiation at a wavelength of 1240 Å and below and are transparent for infrared radiation and longer wavelengths. Magnesium fluoride single crystals are transparent for ultraviolet radiation at wavelengths of 1130 Å and under.

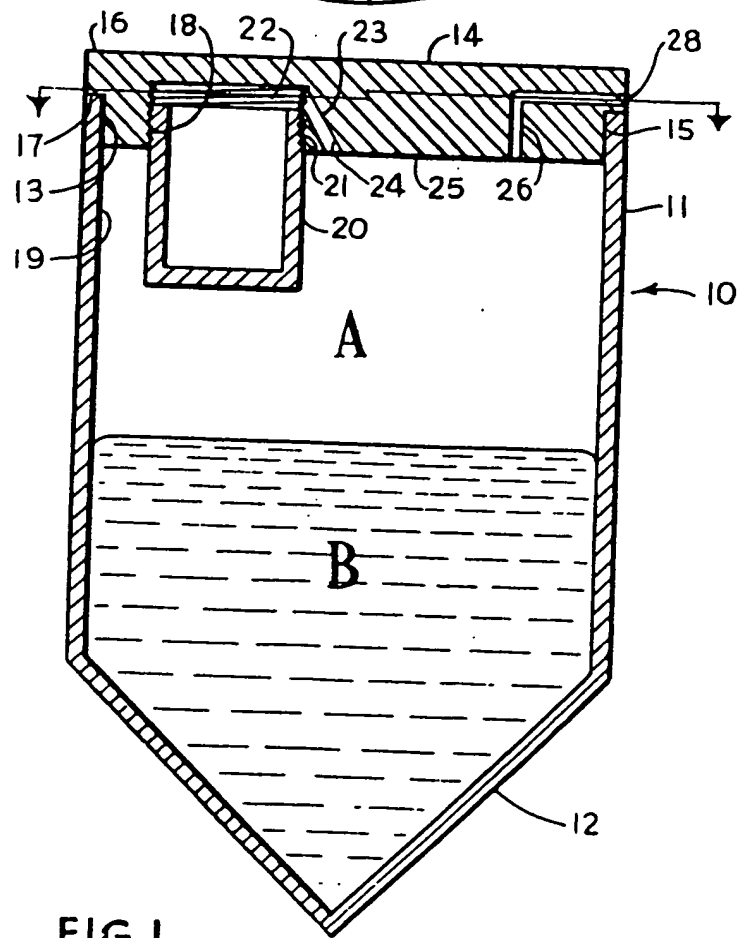
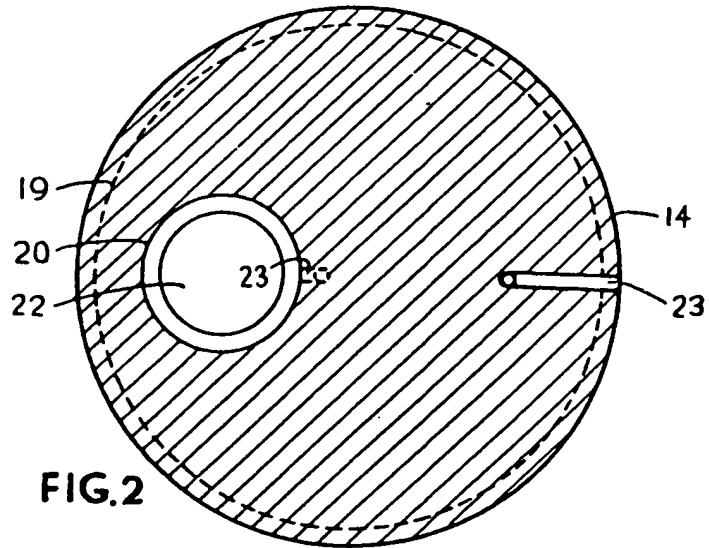
The crystals produced in accordance with the invention are used as compensator elements for quartz lenses, ultraviolet and visible light which are used for, as panes for polarized light for grain demarcation in metallographic surfaces, beryllium, as panes for vacuum UV-S, especially in the range of 2000 Å, when light is to be determined, as panes of liquid or gas cells in the absorption spectroscopy of fluorides, oxyfluorides, etc., and as prisms for refraction purposes.

Claims

1. A method for producing pure single crystals from alkaline earth fluorides or fluorides of rare earth metals by solidification of a melt of the fluoride, which is characterized by the fact that manganese trifluoride and/or cobalt trifluoride vapor is passed over the surface of the molten fluoride.

2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that a melt that additionally contains lead fluoride is used.

3. A method as in Claims 1 and 2, which is characterized by the fact that a melt that additionally contains 1-4% by weight lead fluoride, with respect to the weight of the salts, is used.





Deutsche Kl.: 12 g - 17/06
12 m - 11/22, 17/00

Auslegeschrift 1 291 321

Aktenzeichen: P 12 91 321.2-43 (H 53993)

Anmeldetag: 9. Oktober 1964

Auslegetag: 27. März 1969

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 9. Oktober 1963

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 314953

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von reinen Einkristallen aus Erdalkalifluoriden oder Fluoriden seltener Erdmetalle

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Kewanee Oil Company, Bryn Mawr, Pa. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. Walter; Morf, Dr. Dieter; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Sfiligoj, Marko, South Euclid;
Swinehart, Carl Francis, University Heights; Ohio (V. St. A.)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

Smakula: »Einkristalle«,
1962, S. 253

Es ist bekannt, Einkristalle aus Erdalkalifluoriden durch Erstarren einer Schmelze aus dem Fluorid herzustellen. Kristalle, die so aus Schmelzen eines Erdalkalifluorids durch Wachsen erhalten werden, sind häufig gefärbt, d. h. absorbieren Licht verschiedener Wellenlängen. In charakteristischer Weise besitzt jedes Metallfluorid stets ein wesentliches Absorptionsspektrum, was die Verwendung der kristallinen Körper aus dem Fluorid für viele optische Verwendungszwecke ausschließt. Die Gründe für dieses Vorliegen einer Färbung in den optischen Körpern sind nicht klar, aber es wird angenommen, daß die Färbung durch das Vorliegen von Spuren an Verunreinigungen verursacht wird.

Die Einkristalle werden allgemein erhalten, indem man aus dem sich kontinuierlich bildenden Festmaterial die Schmelzwärme abzieht, während man der Schmelze Wärme zuführt. Spezielle Verfahren zum Züchten von Einkristallen sind in der USA.-Patentschrift 2149 076 und von Kyropoulos in Z. Phys. Chem., 92, S. 219 (1917), beschrieben worden. Bei diesen Verfahren wird allgemein das oder die Fluoridsalz(e) in einer ersten Zone, die auf einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der Schmelze gehalten wird, erhitzt und geschmolzen und die Schmelze langsam über ein scharfes Temperaturgefälle in eine zweite Zone geführt, die auf einer tieferen Temperatur gehalten wird. Gewöhnlich tritt an dem Punkt der niedrigsten Schmelzentemperatur ein beginnendes Kristallwachstum ein, und die Schmelze mit dem in ihr befindlichen, beginnenden Kristallwachstum wird über das scharfe Temperaturgefälle langsam in die zweite Zone bewegt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von reinen Einkristallen aus Erdalkalifluoriden oder Fluoriden seltener Erdmetalle durch Erstarren einer Schmelze aus dem Fluorid, bei dem erfindungsgemäß über die Oberfläche des geschmolzenen Fluorides Mangantrifluorid- und/oder Kobalttrifluoriddämpfe geführt werden.

Man kann hierzu einen mit einer Öffnung versehenen oder belüfteten Napf oder Behälter über der Metallfluoridschmelze vorsehen, welcher mit Mangan- bzw. Kobalttrifluorid gefüllt ist und durch dessen Auslaß Mangan- bzw. Kobalttrifluoriddampf über die Schmelze hinwegströmt. Man kann auch den gesamten Ofen mit Mangan- bzw. Kobalttrifluoriddampf füllen oder die Dämpfe von einer außerhalb des Ofens oder Tiegels befindlichen Quelle über einen Kanal dem Inneren des Tiegels zuführen. Die Dämpfe können auch zusammen mit einem inerten Gas zur Verringerung der Verdampfung der Schmelze einwirken.

Die Einkristalle können nach dem Erfindungsgemäßen auch hergestellt werden, wenn eine Schmelze verwendet wird, die zusätzlich Bleifluorid enthält.

Die sonst beim Auskristallisieren einer Bleifluorid enthaltenden Schmelze auftretenden Mängel können dann überwunden werden.

Die zu verwendende Menge des Mangantrifluorides oder Kobalttrifluorides hängt von der Zeit ab, welche der Metallfluoridkörper zum Wachsen benötigt. Als ungefähre Anhaltspunkt kann dienen, daß man etwa 0,25 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Charge, verwenden kann. Überschüssige Mengen schaden jedoch nicht. Wenn der Schmelze Bleifluorid gemäß USA.-Patentschrift 2 498 186 einzuverleiben ist, kann man mit jedem Anteil an Bleifluorid in bezug

auf das Metallfluorid arbeiten; die eingesetzte Menge ist nicht entscheidend, da sich überschüssiges Bleifluorid leicht durch Verflüchtigen entfernen läßt. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß gewöhnlich 1 bis 4 Gewichtsprozent Bleifluorid, bezogen auf das Gewicht der Salze, ausreichen.

Ohne Bleifluoridzusatz kann direkt ein fester Rohblock geschmolzen werden, ohne daß dieser zuerst pulverisiert werden muß, um eventuell feste Mittel zusetzen zu können, da ja Kobalt- bzw. Mangantrifluorid nur in Dampfform über der Schmelze angewandt wird. Nur wenn Bleifluorid zusätzlich einzusetzen ist, muß das Metallfluorid in einem pulverisierten oder pulverförmigen Zustand vorliegen.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens ist in der Zeichnung erläutert, in welcher

Fig. 1 in Seitenansicht und im Schnitt einen mit einem Deckel versehenen Tiegel, wobei ein Napf an der Unterseite des Deckels befestigt ist, und

Fig. 2 einen Schnitt nach Linie 2-2 von Fig. 1 zeigt.

Fig. 1 zeigt einen Tiegel 10 mit einer zylindrischen Seitenwand 11 und einem konischen Boden 12. In dem oberen, offenen, ringförmigen Ende 13 des Tiegels befindet sich ein Deckel 14 mit einem zylindrischen Hauptkörper, der satt in den Tiegel paßt, und einem äußeren Ringteil 16, der sich radial über eine Ringfläche 17 am oberen Ende 13 erstreckt und an dieser anliegt.

Wie eine Betrachtung von Fig. 2 in Verbindung mit Fig. 1 zeigt, weist der zylindrische Teil 15 des Deckels 14 ein mit einem Gewinde versehenes Loch 18 auf, das sich vorzugsweise im Abstand von der Deckelmitte befindet, aber die Innenwand 19 des Tiegels nicht erreicht. In das Loch 18 sind eine oder mehrere kleine Näpfe (von denen einer gezeigt ist) über eine mit einem Außengewinde versehene Ringwand 21 eingeschraubt. Am oberen Teil des Loches 18 liegt eine Zone 22 über dem Napf 20 vor, die über eine kleine Leitung 23, die in einer Öffnung 24 im Boden 25 des Deckels 14 mündet, in Verbindung mit der oberen Zone A in dem Tiegel steht. Die obere Zone A steht ferner über eine Belüftung 26 von minimalem Durchmesser, die von der Unterseite des Deckels 14 ausgeht und in einer Öffnung 28 mündet, in Verbindung mit der Umgebung des Tiegels.

Bei der Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung wird dem Tiegel 10 Wärme zugeführt, um eine Schmelze B zu bilden, die in der Zone A eine Dampfphase ergibt. Gleichzeitig beginnt in dem Napf 20 angeordnetes (nicht eingezeichnetes) Kobalt- und/oder Mangantrifluorid zu verdampfen und strömt durch die Belüftung 23 in die Zone A, wobei es mit der Charge durch die Dampfphase über der Schmelze in Berührung kommt. Unter Anwendung einer der oben beschriebenen Methoden zum Züchten von Kristallen wird dann eine progressive Erstarrung der Schmelze B bewirkt. Während der progressiven Erstarrung der Schmelze wird das verdampfte Kobalt- und/oder Mangantrifluorid kontinuierlich in dem Dampf der Schmelze B in der Zone A ausgebreitet.

Beispiel 1

Es wird eine Anordnung wie in der Zeichnung verwendet. Calciumfluorid (ausgewählter Farb-Fluospat) wird in einer Menge von 450 Gewichtsteilen in den Tiegel eingegeben, während der an der Deckel-

unterseite befestigte Napf 1 Gewichtsteil Mangantrifluorid aufnimmt. Nach Befestigung des Deckels auf dem Tiegel gibt man den Tiegel mitsamt seinem Inhalt in einen Ofen der Bauart Stockberger ein. Man evakuiert den Ofen dann auf einen Druck von unter 0,1 mm Hg abs. und führt im Verlaufe von 18 Stunden Wärme zu, bis jegliche Gasentwicklung aufgehört hat und die Charge zu einer Schmelze

verschmolzen ist. Nach Verringerung der Temperatur zur Kristallzüchtung wird der Tiegel langsam mit 4 mm/Std. in eine kühlere Zone gesenkt; die Behandlung wird 24 Stunden fortgeführt. Man bringt dann das Senkwerk zum Stillstand und die Temperatur im Verlaufe von 24 Stunden langsam auf Raumtemperatur. Der gesamte erhaltene Rohblock erweist sich als färbungsfrei.

Beispiele 2 bis 14

Weitere Beispiele für die Reinigung und Vergütung von Fluoridsalzen gemäß der Erfindung, die ähnlich dem Beispiel 1 durchgeführt werden, sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Beispiel	Fluorid Telle	Reinigungsmittel gemäß der Erfindung Telle	Blei- fluorid Telle	Bleioxyd (PbO)— Bleimetall 1:1 Telle	Zusätzliches Fluorid Telle	Bemerkungen
2	Calciumfluorid, 450 (ausgewählter Farb-Flußspat)	Kobalttrifluorid, 2				
3	Calciumfluorid, 450 (ge- fälltes Calciumfluorid aus Calciumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure)	Mangantrifluorid	10	1		95% des erhaltenen Rohblocks waren von optischen Fehlern frei
4	Bariumfluorid, 450 (ge- fälltes Bariumfluorid aus Bariumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure)	Mangantri- fluorid, 1	10	1		desgl.
5	Bariumfluorid, 450 (optischer Abfall)*)	Mangantri- fluorid, 2				
6	Strontiumfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2	10			
7	Magnesiumfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2	10			
8	Calciumfluorid, 450 (optischer Abfall)	Kobalttrifluorid, 2			Europium-0,45 fluorid 0,01	Der anfallende Körper stellt einen europium- aktivierten Szintilla- tionsphosphor dar
9	Lanthanfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2	10			
10	Calciumfluorid, 450 (ge- fälltes Calciumfluorid aus Calciumcarbonat und Fluorwasserstoff- säure)	Kobalttrifluorid, 1	10			95% des anfallenden Rohblocks sind von optischen Fehlern frei
11	Strontiumfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2				
12	Magnesiumfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2				
13	Bariumfluorid, 342 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2			Calciumfluorid 108	
14	Lanthanfluorid, 450 (optischer Abfall)	Mangantri- fluorid, 2				

*) Unter »optischem Abfall« ist zu verstehen, daß das Ausgangsmaterial (Metallfluorid) vorher als kristallines Material gezüchtet wurde, aber von optischen Fehlern nicht frei war.

Wird das beanspruchte Verfahren auf eine Bleifluorid enthaltende Schmelze angewandt, so erhält man reproduzierbar einen Kristallrohblock, der zu mindestens 95% optisch brauchbar ist, wobei insbesondere Absorptionen in der Gegend von 2000 Å vermindert werden.

Die optischen Körper aus Magnesiumfluorid, die für UV-Strahlung gleichmäßig durchlässig sind, lassen sich in jeder Größe herstellen. Diese Körper sind in einem breiten Spektrum lichtdurchlässig, wobei sie für ultraviolette Strahlung sehr geringer Wellenlängen, wie 1130 Å oder darunter, durchlässig sind. Das gleiche gilt für Barium- und Strontiumfluoride, die besonders für Ultrarotstrahlung durchlässig sind. Strahlung geringer Wellenlänge, wie 12 und 10,5 Mikron, wird von diesen Materialien leicht hindurchgelassen.

Optische Körper aus Bariumfluorideinkristallen, gemäß der Erfindung hergestellt, sind für ultraviolette Strahlung bis auf Wellenlängen von 1350 Å und darunter durchlässig, während Strontiumfluorideinkristalle die Strahlung bis zu einer Wellenlänge von 1320 Å und darunter hindurchlassen. Calciumfluorideinkristalle lassen ultraviolette Strahlung auf eine Wellenlänge von 1240 Å und darunter hindurchtreten und sind für Ultrarotstrahlung und längere Wellenlängen durchlässig. Magnesiumfluorideinkristalle sind für ultraviolette Strahlung auf Wellenlängen von 1130 Å und darunter durchlässig.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kristalle können als Kompensatorelemente für Quarzlinsen, die für ultraviolettes und sichtbares Licht verwendet werden, als Fenster für polarisiertes Licht beim Abgrenzen des Korns in metallographischen Oberflächen, wie von Beryllium, als Fenster für Vakuum-UV-Strahlung, insbesondere im Bereich von 2000 Å, wenn dieses Licht festzustellen ist, als Fenster von Flüssigkeits- oder Gaszellen bei der Absorptionsspektroskopie von Fluoriden, Oxyfluoriden u. dgl. und als Prismen für Refraktionszwecke Verwendung finden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von reinen Einkristallen aus Erdalkalifluoriden oder Fluoriden seltener Erdmetalle durch Erstarren einer Schmelze aus dem Fluorid, dadurch gekennzeichnet, daß über die Oberfläche des geschmolzenen Fluorides Mangantrifluorid- und/oder Kobalttrifluoriddämpfe geführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze verwendet wird, die zusätzlich Bleifluorid enthält.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze verwendet wird, die zusätzlich 1 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Salze, Bleifluorid enthält.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

